(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08L 69/00 // (C08L 69/00, 51:00, 101:00)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/20510

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

13. April 2000 (13.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/07491

DE

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1999 (06.10.99)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 46 244.1

7. Oktober 1998 (07.10.98)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). GÖRRISSEN, Heiner [DE/DE]; Im Zinkig 112, D-67069 Ludwigshafen (DE). MC KEE, Graham, Edmund [GB/DE]; Heinrich-Strieffler-Strasse 68, D-67433 Neustadt (DE). NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE). WEBER, Martin [DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, D-67487 Maikammer (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).
- (54) Title: MOULDED FORMS FOR USE IN GARDENING AND ANIMAL HUSBANDRY
- (54) Bezeichnung: FORMKÖRPER FÜR DEN GARTEN- UND TIERHALTUNGSBEREICH

(57) Abstract

The invention relates to the use of a thermoplastic moulding material which is different from ABS for producing moulded forms and semi-finished products for use in the areas of gardening and animal husbandry, containing the following in relation to the sum of the quantities of the components A, B and C and optionally, D, which is 100 wt. % overall: a) 1 to 48 wt. % of at least one single or multiphase particulate emulsion polymer with a glass transition temperature of less than 0 °C in at least one phase and an average particle size of 50 to 1000 nm, preferably 50 to 800 nm as component A; b) 1 to 48 wt. %, of at least one amorphous or partially crystalline polymer as component B; c) 51 to 98 wt. % polycarbonates as component C; and: 0 to 47 wt. % usual additives and/or fibrous or particulate fillers or their mixtures as components D.

(57) Zusammenfassung

Verwendung einer von ABS verschiedenen thermoplastischen Formmassen, enthaltend, bezogen auf die Sunne der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt, a) 1 bis 48 Gew.-%, mindestens eines ein- oder mehrphasigen teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0 °C mindestens einer Phase und einer mittleren Teilchengroße von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 800 nm als Komponente A; b) 1 bis 48 Gew.-%, mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B; c) 51 bis 98 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C; und d) 0 bis 47 Gew.-% übliche Additive und/oder faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen für den Garten- und Tierhaltungsbereich.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Betgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	iE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda .
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Јарап	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CC	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	Li	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

10

15

20

25

30

Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich

-1-

Die Erfindung betrifft Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich. Insbesondere betrifft die Erfindung derartige Formkörper mit gleichzeitig guter Maßhaltigkeit, großer Stabilität, guter Chemikalienbeständigkeit und guter Vergilbungsbeständigkeit. Bisher eingesetzte Werkstoffe weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Holz hat eine mangelnde Stabilität gegen Witterungseinflüsse und ist anfällig gegen Schimmel, Fäulnis, Kleintierverbiß und Insektenfraß. Es ist ein hoher Pflegeaufwand nötig.

Stahlblech weist eine hohe Dichte und damit ein hohes Gewicht auf, ist korrosionsanfällig und nur aufwendig zu bearbeiten.

ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol)-Polymerisate zeigen eine nicht immer aureichende Kratzfestigkeit und eine schnelle Versprödung bei Außenanwendungen durch Nachvernetzung der Butadiendoppelbindungen. Damit ist eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit, verbunden. Die Formkörper zeigen Verfärbungen und Ausbleichen. Das Quellungsverhalten gegenüber Alkoholen und Reinigungsmitteln ist unzureichend, zudem kommt es bei Kontakt mit Benzin zu Verfärbungen.

ASA (Acrylnitril/Styrol/Acrylat)-Formmassen zeigen ein gutes Spannungsrißverhalten, aber die Kratzfestigkeit, Farbtiefe und das Zähigkeits/Steifigkeits-Verhältnis sind nicht für alle Anwendungen ausreichend. Auch das Zufügen geringer Mengen an Polycarbonat zur Herstellung eines Blends führt zu keiner ausreichenden Verbesserung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Formkörper für den Garten- und

10

15

20

25

30



Tierhaltungsbereich bereitzustellen, die stabil und chemikalienbeständig sind und nicht vergilben. Zudem sollen sie kratzfest sein und eine gute Maßhaltigkeit aufweisen. Die UV- und Wärmealterungsbeständigkeit soll hoch sein, so daß auch der Oberflächenglanz erhalten bleibt. Weitere Anforderungen sind eine gute Recyclingfähigkeit und ein schlechtes Brandverhalten sowie eine gute Maßhaltigkeit bei thermischer Belastung bei der Herstellung und Anwendung.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben gelöst durch Verwendung einer von ABS verschiedenen thermoplastischen Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- a: 1 bis 48 Gew.-% mindestens eines ein- oder mehrphasigen teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C in mindestens einer Phase und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente A,
- b: 1 bis 48 Gew.-% mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,
- c: 51 bis 98 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
- d: 0 bis 47 Gew.-% übliche Additive und/oder faser- oder teilchenförmige
 Zusatzstoffe oder deren Gemische als Komponente D

zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen für den Garten- und Tierhaltungsbereich.

Angegebene Glasübergangstemperaturen von Phasen beziehen sich auf ein Polymer mit der Zusammensetzung entsprechend dieser Phase.

Die beschriebenen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich sind kratzfest, stabil und chemikalienbeständig. Sie weisen zudem eine sehr gute Vergilbungsbeständigkeit und Farbtiefe auf.

Die Komponenten der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen sind an sich bekannt. Beispielsweise sind in DE-A-12 60 135, DE-C-19 11 882, DE-A-28 26 925, DE-A- 31 49 358, DE-A-32 27 555 und DE-A-40 11 162 erfindungsgemäß verwendbare Komponenten und Formmassen beschrieben.

10

15

20

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten von ABS verschiedenen Formmassen enthalten gemäß einer Ausführungsform die nachstehend aufgeführten Komponenten A und B und C und gegebenenfalls D, wie noch nachstehend definiert. Sie enthalten, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

- a: 1 bis 48 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 800 nm, als Komponente A,
- b: 1 bis 48 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,

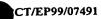
25

30

- c: 51 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
- d: 0 bis 47 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 37 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% Additive oder deren Gemische als Komponente D.

25

30



Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

Zunächst werden die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich verwendeten Formmassen beschrieben und die Komponenten, aus denen diese aufgebaut sind.

KOMPONENTE A

Komponente A ist mindestens ein ein- oder mehrphasiges teilchenformiges

Emulsionspolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C in
mindestens einer Phase und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm.

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente Aum ein mehrphasiges Polymerisat aus

- 15 al: l bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen ersten Phase Al mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
- 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, einer zweiten Phase A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
 - 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α-Methylstyrols als Komponente A21 und
 - a22: 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacryl-nitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.
 - a3: 0 bis 50 Gew.-% einer dritten Phase mit einer Glasübergangstemperatur von

10

15

20

25

30

mehr als 0°C als Komponente A3, wobei die Gesamtmenge der Komponenten A1, A2 und A3 100 Gew.-% ergibt.

Dabei können die Phasen nach Art einer Pfropfcopolymerisation miteinander verbunden werden. Hierbei kann beispielsweise die erste Phase A1 die Pfropfgrundlage bilden und die zweite Phase A2 eine Pfropfauflage. Es können mehrere Phasen vorgesehen werden, entsprechend einem Pfropfcopolymer mit einer Pfropfgrundlage und mehreren Pfropfauflagen. Die Pfropfauflage muß dabei jedoch nicht notwendigerweise in Form einer Hülle um den Pfropfkern vorliegen. Es sind unterschiedliche Geometrien möglich, beispielsweise kann ein Teil der ersten Phase A1 mit der zweiten Phase A2 bedeckt sein, es können sich interpenetrierende Netzwerke bilden usw. Die erste Phase A1 besitzt besonders bevorzugt eine Glasübergangstemperatur unterhalb von -10°C, insbesondere unterhalb von -15°C. Die dritte Phase weist vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von mehr als 60°C auf. Diese dritte Phase kann beispielsweise zu 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, vorliegen.

Im folgenden kann anstelle von "erster Phase" auch "Pfropfgrundlage" verstanden werden, entsprechend "Pfropfauflage" anstelle von "zweiter Phase".

Die dritte Phase kann vorzugsweise aus mehr als 50 Gew.-% Styrol, insbesondere aus mehr als 80 Gew.-% Syrol, bezogen auf die Gesamtzahl der Monomere der dritten Phase, aufgebaut sein.

- Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht Komponente A1 aus den Monomeren
 - all: 80 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente All,

10

15

20

25

30

a12: 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12.

-6-

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 800 nm.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 1 bis 99, vorzugsweise 20 bis 95, insbesondere 45 bis 90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 1 bis 99, vorzugsweise 5 bis 80, insbesondere 10 bis 55 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 1000 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Als mittlere Teilchengröße beziehungsweise Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um die Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als dso-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d50-Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der dso-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem dso-Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d10- und d90-Werte herangezogen. Der d10- beziehungsweise d90-Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem dso-Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 beziehungsweise 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der

20

25

d le

-7-

Ouotient

$$\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}}=Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

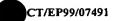
Die Glasübergangstemperatur des Emulsionspolymerisats A wie auch der anderen erfindungsgemäß verwendeten Komponenten wird mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) nach ASTM 3418 (mid-point temperature) bestimmt.

Als Emulsionspolymerisat A können einschlägig übliche Kautschuke Verwendung finden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden Epichlorhydrin-Kautschuke, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke, Polyethylenchlorsulfonkautschuke, Siliconkautschuke, Polyetherkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, Polyalkenamerkautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke, Butylkautschuke und Fluorkautschuke eingesetzt. Bevorzugt werden Acrylatkautschuk, Ethylen-Propylen(EP)-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien(EPDM)-Kautschuk, insbesondere Acrylatkautschuk, eingesetzt.

Reine Butadienkautschuke, wie sie in ABS Verwendung finden, können nicht als ausschließliche Komponente A verwendet werden. Vorzugsweise sind die Formmassen frei von Butadienkautschuken.

Gemäß einer Ausführungsform wird der Dien-Grundbaustein-Anteil im Emulsionspolymerisat A so gering gehalten, daß möglichst wenig nicht umgesetzte Doppelbindungen im Polymerisat verbleiben. Gemäß einer Ausführungsform liegen keine Dien-Grundbausteine im Emulsionspolymerisat A vor.

Bei den Acrylatkautschuken handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke



aus einem oder mehreren C₁₋₈-Alkylacrylaten, vorzugsweise C₄₋₈-Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% copolymerisierbare Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat oder Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

Die Acrylatkautschuke enthalten gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Ethylenglycoldiacrylat oder – methacrylat, Butandiol- oder Hexandioldiacrylat oder –methacrylat, Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat oder Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) (vgl. DE-C-12 60 135).

20

25

30

15

5

10

Geeignete Siliconkautschuke können z.B. vernetzte Siliconkautschuke aus Einheiten der allgemeinen Formeln R2SiO, RSiO32, R3SiO12 und SiO24 sein, wobei der Rest R einen einwertigen Rest darstellt. Die Mengen der einzelnen Siloxaneinheiten sind dabei so bemessen, daß auf 100 Einheiten der Formel R2SiO 0 bis 10 Mol-Einheiten der Formel RSiO_{3/2}, 0 bis 1,5 Mol-Einheiten R₃SiO_{1/2} und 0 bis 3 Mol-Einheiten SiO_{2/4} einwertiger gesättigter entweder ein dabei R kann vorhanden sind. Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, der Phenylrest oder der Alkoxyrest oder eine radikalisch leicht angreifbare Gruppe wie der Vinyl- oder der Mercaptopropylrest sein. Bevorzugt ist, daß mindestens 80% aller Reste R Methylreste sind; insbesondere bevorzugt sind Kombinationen aus Methyl- und Ethyl- oder Phenylresten.



Bevorzugte Siliconkautschuke enthalten eingebaute Einheiten radikalisch angreifbarer Gruppen, insbesondere Vinyl-, Allyl-, Halogen-, Mercaptogruppen, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 mol-%, bezogen auf alle Reste R. Sie können beispielsweise hergestellt werden wie in EP-A-0 260 558 beschrieben.

5

10

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, ein Emulsionspolymerisat A aus unvernetztem Polymer zu verwenden. Als Monomere zur Herstellung dieser Polymere können alle voranstehend genannten Monomere dienen. Bevorzugte unvernetzte Emulsionspolymerisate A sind z.B. Homo- und Copolymere von Acrylsäureestern, inbesondere des n-Butyl- und des Ethylhexylacrylats, sowie Homo- und Copolymere des Ethylens, Propylens, Butylens, Isobutylens, als auch Poly(organosiloxane), alle mit der Maßgabe, daß sie linear oder auch verzweigt sein dürfen.

Kern/Schale - Emulsionspolymerisat A

15

Bei dem Emulsionspolymerisat A kann es sich auch um ein mehrstufig aufgebautes Polymerisat handeln (sog. "Kern/Schale-Aufbau", "core-shell morphology"). Beispielsweise kann ein kautschukelastischer Kern ($T_g < 0$ °C) von einer "harten" Schale (Polymere mit $T_g > 0$ °C) umhüllt sein, oder umgekehrt.

20

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei der Komponente A um ein Pfropfcopolymerisat. Die Pfropfcopolymerisate A der erfindungsgemäßen Formmassen haben dabei eine mittlere Teilchengröße d50 von 50 bis 1000 nm, bevorzugt von 50 bis 800 nm.

25

Das Pfropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) A1 und einer oder mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfauflage), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

30

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder

10

15

20

25

30

mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A-0 230 282, DE-A-36 01 419, EP-A-0 269 861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glastemperatur Tg oberhalb von 30°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Die äußere Pfropfhülle dient unter anderem dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

Pfropfcopolymerisate A werden beispielsweise hergestellt durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1. Als Pfropfgrundlagen A1 der erfindungsgemäßen Formmassen sind alle Polymerisate geeignet, die oben unter den Emulsionspolymerisaten A beschrieben sind.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pfropfgrundlage A1 aus 15 bis 99,9 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1 bis 5 Gew.-% Vernetzer und 0 bis 49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfauflage A2 können beispielsweise aus den im folgenden aufgeführten Monomeren und deren Gemischen ausgewählt sein:

Vinylaromatische Monomere, wie Styrol und seine substituierten Derivate, wie α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Methyl- α -methylstyrol oder C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat; bevorzugt sind Styrol, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, insbesondere Styrol und/oder α -Me-

CT/EP99/07491

thylstyrol, und ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Acryl- und Methacrylverbindungen, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Acryl- und Methacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, n- und Isopropylacrylat, n- und Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und Isopropylmethacrylat, n- und Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und dessen Derivate, wie Maleinsäureester, Maleinsäurediester und Maleinimide, z.B. Alkyl- und Arylmaleinimide, wie Methyl-, Cyclohexyl- oder Phenylmaleinimid. Bevorzugt sind Methacrylate, Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

10

5

Weiterhin können als (Co-) Monomere Styrol-, Vinyl-, Acryl- oder Methacryl-verbindungen (z.B. Styrol, wahlweise substituiert mit C1-12-Alkylresten, Halogenatomen, Halogenmethylenresten; Vinylnaphthalin, Vinylcarbazol; Vinylether mit C₁₋₁₂-Etherre-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, 3-(4-) Vinylpyridin, Vinylimidazol, sten; Methacrylsäure, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminostyrol, Acrylsäureethylhexylester und Methylmethacrylat sowie Acrylsäurebutylester, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder deren Anhydride, Amide, Nitrile oder Ester mit 1 bis 22 C-Atome vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen) verwendet werden.

20

25

30

15

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfaßt Komponente A 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% der vorstehend beschriebenen ersten Phase (Pfropfgrundlage) A1 und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% der vorstehend beschriebenen zweiten Phase (Pfropfauflage) A2, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A. Als dritte Phase kommen insbesondere Styrol-Copolymere in Betracht.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

CT/EP99/07491

5

10

15

20

30

würde.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfauflage A2 aus mindestens einer oder mehreren Pfropfhüllen, deren äußerste Pfropfhülle eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C hat, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen

Bezüglich der Messung der Glasübergangstemperatur und der mittleren Teilchengröße sowie der Q-Werte gilt für die Pfropfcopolymerisate A das für die Emulsionspolymerisate A Gesagte.

Die Pfropfcopolymerisate A können auch durch Pfropfung von vorgebildeten Polymeren auf geeignete Pfropfhomopolymerisate hergestellt werden. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid- oder Säuregruppen enthaltenden Copolymeren mit basenhaltigen Kautschuken.

Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt, insbesondere in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzoylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A- 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-C-12 60 135.

Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A-32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 bis 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-C-12 60 135 und

10

15

20

25

30

DE-A-28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Ver-wenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise aus DE-A-28 26 925 und US 5,196,480 bekannt.

Gemäß dem in der DE-C-12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2:1 bis 0,7:1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6 bis 9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α-Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und

10

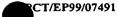
15

20

25

Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100:0 bis 40:60, vorzugsweise im Bereich von 65:35 bis 85:15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pfropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Pfropfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pfropfcopolymerisat A resultiert. Da die Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation und somit des Pfropfgrades des fertigen Pfropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise unter anderem durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pfropfcopolymerisation entstehen im allgemeinen einige Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfropfcopolymerisats A in dem bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Bei der Herstellung der Pfropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchen-



größenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Pfropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

5

10

In einer besonderen Ausführungsform haben sich bimodale Teilchengrößenverteilungen der Komponente A als besonders vorteilhaft erwiesen. Diese lassen sich erzeugen durch Mischen von getrennt hergestellten Teilchen unterschiedlicher Größe, die zudem noch unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Schalenaufbau sein können (Kern/Schale, Kern/Schale/Schale etc.), oder aber man erzeugt eine bimodale Teilchengrößenverteilung durch partielle Agglomerisation vor, während oder nach der Pfropfung.

Vor allem die Komponente A aus Pfropfgrundlage und Pfropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pfropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 80 und besonders bevorzugt 40 bis 65 Gew.-% erste Phase (Pfropfgrundlage) A1 und 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 85, besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-% der zweiten Phase (Pfropfauflage) A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pfropfcopolymerisat.

KOMPONENTE B

25

20

Komponente B ist ein amorphes oder teilkristallines Polymerisat.

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente B um ein Copolymerisat aus

30 b1: 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten

10

15

20

25

30

Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente B1,

- b2: 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.
- b3: 0 bis 60 Gew.-% eines weiteren ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50 bis 120, vorzugsweise 55 bis 100.

Die amorphen oder teilkristallinen Polymerisate der Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmasse, sind aus mindestens einem Polymeren aus teilkristallinen Polyamiden, teilaromatischen Copolyamiden, Polyolefinen, Ionomeren, Polyestern, Polyetherketonen, Polyoxyalkylenen, Polyarylensulfiden und vorzugsweise Polymeren aus vinylaromatischen Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt. Es können auch Polymerisatgemische verwendet werden.

Als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmasse sind auch teilkristalline, bevorzugt lineare Polyamide wie Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-4,6, Polyamid-6,12 und teilkristalline Copolyamide auf Basis dieser Komponenten geeignet. Des weiteren können teilkristalline Polyamide eingesetzt werden, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Acelainsäure und/oder Dodecandicarbonsäure und/oder einer Cyclohexandicarbonsäure besteht, und deren Diaminkomponente ganz oder teilweise insbesondere aus mund/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4- und/oder

10

15

20

25

30

2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder Isophorondiamin besteht, und deren Zusammensetzungen im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt sind (vgl. Encyclopedia of Polymers, Vol. 11, S. 315 ff.).

- 17 -

Beispiele für als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmassen weiterhin geeignete Polymerisate sind teilkristalline Polyolefine, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate von Olefinen wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1 und Octen-1. Geeignete Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten-1 oder Poly-4-methylpenten-1. Allgemein unterscheidet man bei Polyethylen (PE) High-Density-PE (HDPE), Low-Density-PE (LDPE) und linear-low-density-PE (LLDPE).

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Komponente B um Ionomere. Diese sind im allgemeinen Polyolefine, wie sie oben beschrieben wurden, insbesondere Polyethylen, die Monomere mit Säuregruppen copolymerisiert enthalten, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere. Die Säuregruppen werden im allgemeinen mit Hilfe von Metallionen wie Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ und Al³⁺ in ionische, gegebenenfalls ionisch vernetzte Polyolefine umgewandelt, die sich jedoch noch thermoplastisch verarbeiten lassen (siehe z.B. US 3,264,272; 3,404,134; 3,355,319; 4,321,337). Es ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, die Säuregruppen enthaltenden Polyolefine mittels Metallionen umzuwandeln. Auch freie Säuregruppen enthaltende Polyolefine, die dann im allgemeinen einen kautschukartigen Charakter besitzen und teilweise noch weitere (Meth)acrylate, sind als enthalten z.B. copolymerisierbare Monomere erfindungsgemäße Komponente B geeignet.

Daneben können als Komponente B auch Polyester, vorzugsweise aromatischaliphatische Polyester eingesetzt werden. Beispiele sind Polyalkylenterephthalate, z.B. auf Basis von Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, sowie Polyalkylennaphthalate.

10

15

20

25

30



CT/EP99/07491

Als Komponente B können weiterhin aromatische Polyetherketone eingesetzt werden, wie sie z.B. beschrieben sind in den Druckschriften GB 1 078 234, US 4,010,147, EP-A-0 135 938, EP-A-0 292 211, EP-A-0 275 035, EP-A-0 270 998, EP-A-0 165 406, und in der Publikation von C. K. Sham et. al., Polymer 29/6, 1016-1020 (1988).

Weiterhin können als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmassen Polyoxyalkylene, z.B. Polyoxymethylen, und Oxymethylenpolymerisate eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete Komponenten B sind die Polyarylensulfide, insbesondere das Polyphenylensulfid.

Vorzugsweise wird als Komponente B ein amorphes Copolymerisat von Styrol und/oder α-Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepfropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfropfcopolymerisation für die Herstellung des Pfropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α-Methylstyrol/ Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α-Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B der erfindungs-

10

15

20

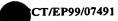
25

30

gemäß verwendeten Formmassen beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/-Acrylnitril-Copolymerisat und einem α-Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α-Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat sollte besteht, vorzugsweise Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Pfropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α-Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 120, bevorzugt 50 bis 120, insbesondere 55 bis 100. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

Das Mischen der Komponenten A und B kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfropf-



copolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfropfcopolymerisate erfolgt.

KOMPONENTE C

Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert Mw, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bervorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

15

20

5

10

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxylcyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

25

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

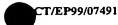
30

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US 3,737,409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeform-

10

15

20



beständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert Mw, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 51 bis 98 Gew.-%, bevorzugt von 55 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-% jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt gemäß einer Ausführungsform der Erfindung unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Rißbeständigkeit der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmassen.

KOMPONENTE D

25

30

Als Komponente D enthalten die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten bevorzugten thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 37 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und sonstige Additive oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

20

25

30

Verstärkungsmittel wie Kohlenstoffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

- Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch handelsübliche Schnittglasfasern (staple) eingesetzt werden.
- Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.
 - Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken von Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe, z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beigemischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 von Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.
 - Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe D enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfropfcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Puffersubstanzen, Flammschutzmittel, Abtropfinhibitoren, Umesterungsinhibitoren, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die

20

25

30

Schmier-/Gleitmittel und Wachse die für die Herstellung von Formkörpern beziehungsweise Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren beziehungsweise Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Weitere geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E beziehungsweise analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet (beispielsweise Irganox*, Tinuvin*, wie Tinuvin* 770 (HALS-Absorber, Bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat) oder Tinuvin*P (UV-Absorber - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), Topanol*). Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

Ferner können handelsübliche halogenfreie oder halogenhaltige Flammschutzmittel in üblichen Mengen, beispielsweise bis 20 Gew.-% eingesetzt werden. Beispiele für halogenfreie Flammschutzmittel sind in EP-A-01 49 813 beschrieben. Ansonsten sei auf

15

20

25

DE-A-34 36 815 verwiesen, wobei besonders Poly(tetrabrombisphenol-A-(glycidil-/ether) mit einem Molekulargewicht von 40 000 bevorzugt wird.

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die Herstellung der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Die erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung nach den bekannten Verfahren der

10

15

20

25

30

Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Preßintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen, erfolgen. Speziell beim Kalandrieren und Tiefziehen werden als Zwischenstufe Platten und Folien erzeugt beziehungsweise eingesetzt.

Bei den Formkörpern für den Garten- und Tierhaltungsbereich kann es sich um Gartengebäude, Gartengeräte, Gartenmöbel und Gartenausstattungen handeln. Gartengebäude sind beispielsweise Gartenhäuser, Geräteschuppen, Car- ports, Gewächshäuser, Spalierelemente, Pergolen. Beispiel für Gartengeräte beziehungsweise Gehäuse davon sind Rasenmäher, Schnellkomposter, Schredder, Regenwasserauffanganlagen und Wetterstationen. Beispiele für Gartenausstattungsgeräte sind Gartenlampen, Kandelaber, Beleuchtungsanlagen, Partyleuchten, Zierelemente, Ziergitter, Blumenkästen und Pflanzkübel, Schlauchwagen und Bewässerungsanlagen, wie auch Gartenfiguren, beispielsweise Gartenzwerge, Nistkästen usw. Für Gartenmöbel kommen beispielsweise Bänke, Tische, Stühle, Liegen, Sonnenschirme usw. in Betracht. Formkörper aus dem Tierhaltungsbereich sind beispielsweise Weidezäune, etwa für Pferdekoppeln, Kleintierkäfige und Kleintiertransportbehälter, Spielgeräte für Kleintiere, beispielsweise Katzenbäume, Hühnerhäuser, Kaninchenställe und andere Bauten, die zur Tierhaltung geeignet sind.

Alle vorgenannten Einsatzgebiete haben gemeinsam, daß sie der Witterung, d.h. Regen, Kälte, Hitze, Sonneneinstrahlung usw. ausgesetzt sind. Sie sind zudem "freistehend", d.h. sie weisen eine gewisse Eigenstabilität und Steifheit auf.

Die Erfindung betrifft auch Halbzeuge aus den Formmassen und zur Herstellung der Formkörper für Garten- und Tierhaltungsbereich bestimmte Platten, Profile, Folien usw.

Zur Erhöhung der Steifheit und zur Verbesserung der Wärmeisolierung können

20

25

30

beispielsweise für Gartengebäude geeignete Hohlprofile noch durch geeignete Schaumsysteme (beispielsweise ausgeschäumt werden, indem PUR) ein verschäumendes System nachträglich oder bereits bei der Profilextrusion in den Hohlraum des Bauteils eingebracht wird und dort verschäumt. Derartige Profil/Platten-Systeme eignen sich beispielsweise für die vorstehend genannten Gartenhäuser, Zäune, Carports, Spalierelemente und Gartenmöbel. Derartige Profile könne beispielsweise auch in den gebildeten Freiflächen durch Mineralglas, Acrylglas, PC-Platten und andere teil- oder volltransparente Werkstoffe verschlossen werden. Die erfindungsgemäßen Formmassen können aufgrund der Steifigkeit, Kratzfestigkeit, Witterungsbeständigkeit, Resistenz gegen Schimmel und Bakterienbefall und Verbißfestigkeit auch für Transport-10 und Haltekäfige für Kleintiere eingesetzt werden. Sie sind leicht zu reinigen, da tierische Exkemente schlecht haften und Reinigungsmittel im allgemeinen nicht zu Korrosion führen.

Aufgrund der hohen Wärmeformbeständigkeit und Maßhaltigkeit sind die 15 erfindungsgemäßen Formmassen auch für Teile von Solaranlagen, beispielsweise im Bereich der Photovoltaik und der Warmwasserbereitung einsetzbar.

Zudem sind die erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich beziehungsweise deren Gehäuse vergilbungsbeständig und sehr stabil. Sie weisen ein ausgewogenes Verhältnis von Zähigkeit und Biegesteifigkeit auf

Durch den hohen Gehalt an Polycarbonaten in den Formmassen sind die Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich sehr wärmeformbeständig und widerstandsfähig gegen anhaltende Wärme. Durch Zusatz des Polycarbonats als Komponente C werden dabei die Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit der Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich weiter verbessert. Diese Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich weisen zudem eine gute Dimensionsstabilität sowie eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Wärmealterung und eine hohe Vergilbungsbeständigkeit bei thermischer Belastung und Einwirkung von UV-Strahlung auf.

10

15

20

25

30

CT/EP99/07491

Die Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich weisen hervorragende Oberflächenbeschaffenheiten auf, die auch ohne weitere Oberflächenbehandlung erhalten werden. Durch geeignete Modifizierung der Kautschukmorphologie kann das Erscheinungsbild der fertigen Oberflächen der Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich modifiziert werden, beispielsweise um glänzende oder matte Oberflächengestaltungen zu erreichen. Die Formkörper für den Garten-Tierhaltungsbereich zeigen bei Einwirkung von Witterung und UV-Bestrahlung einen sehr geringen Vergrauungs- bzw. Vergilbungseffekt, so daß die Oberflächeneigenschaften erhalten bleiben. Weitere vorteilhafte Eigenschaften der Formkörper für den Garten- und Tiehaltungsbereich sind die hohe Witterungsstabilität, gute thermische Beständigkeit, hohe Vergilbungsbeständigkeit bei UV-Bestrahlung und thermischer Belastung, gute Spannungsrißbeständigkeit, insbesondere bei Einwirkung von Chemikalien, und ein gutes antielektrostatisches Verhalten. Zudem weisen sie eine hohe Farbstabilität auf, beispielsweise auch infolge der hervorragenden Beständigkeit gegen Vergilben und Verspröden. Die erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich aus den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen zeigen sowohl bei tiefen Temperaturen wie auch nach längerer Wärmeeinwirkung keinen signifikanten Verlust an Zähigkeit beziehungsweise. Schlagzähigkeit, die auch bei der Belastung durch UV-Strahlen erhalten bleibt. Auch die Zugfestigkeit bleibt erhalten. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Formmassen beziehungsweise. Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich daraus hohe Beständigkeit gegen Zerkratzen, eine hohe Beständigkeit gegen Quellung sowie eine geringe Permeabilität

Es ist möglich, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper für den Gartenund Tierhaltungsbereich gemäß der vorliegenden Erfindung bereits verwendete thermoplastische Formmassen wiederzuverwerten. Aufgrund der hohen Farbstabilität, Witterungsbeständigkeit und Alterungsbeständigkeit sind die erfindungsgemäß verwendeten
Formmassen sehr gut geeignet für die Wiederverwendung. Dabei kann der Anteil an
wiederverwendeter (recyclierter) Formmasse hoch sein. Bei Verwendung von
beispielsweise 30 Gew.-% bereits verwendeter Formmasse, die in gemahlener Form

gegenüber Flüssigkeiten und Gasen, wie auch eine gute Brandwidrigkeit.

den erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beigemischt wurde, änderten sich die relevanten Materialeigeschaften wie Fließfähigkeit, Vicat-Erweichungstemperatur und Schlagzähigkeit der Formmassen und der daraus hergestellten erfindungsgemäßen Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich nicht signifikant. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Witterungsbeständigkeit erhalten. Die Schlagzähigkeit war auch bei Verwendung von wiederverwerteten thermoplastischen Formmassen über lange Zeit konstant, siehe Lindenschmidt, Ruppmich, Hoven-Nievelstein, International Body Engineering Conference, 21. bis 23. Sep-tember 1993, Detroit, Michigan, USA, Interior and Exterior Systems, Seiten 61 bis 64. Auch die Vergilbungsbeständigkeit blieb erhalten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

15

20

25

30

10

5

Beispiel 1

Herstellung von kleinteiligem Pfropfcopolymerisat (A)

(a1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenylacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈- Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumper-sulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

15

20

(a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pfropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats betrug 35%.

10 Beispiel 2

Herstellung von großteiligem Pfropfcopolymerisat (A)

- (a1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in der Stufe (a1) aus Beispiel 1 hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teil Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodecenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60°C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 288 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).
- (a2) 150 Teile dieses Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und
 Acrylnitril (Verhältnis 75:25) und 110 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren
 nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen
 Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Das bei der Pfropfinischpolymerisation erhaltene Polymerisationsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen
 und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfinischpolymerisats wurde zu 27% ermittelt.



Beispiel 3

Herstellung von großteiligem Pfropfcopolymerisat (A)

5

10

15

20

25

- (a1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenylacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈- Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydro-gencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenylacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 216 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,29).
- (a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 20 Teilen Styrol und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der ersten Stufe der Pfropfmischpolymerisation hatte das Pfropfmischpolymerisat einen Pfropfgrad von 17%. Diese Pfropfmischpolymerisatdispersion wurde ohne weitere Zusatzstoffe mit 20 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Verhältnis 75:25) weitere 3 Stunden polymerisiert. Nach Beendigung der Pfropfmischpolymerisation wurde das Produkt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats betrug 35%, die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen wurde zu 238 nm ermittelt.



Beispiel 4

Herstellung von großteiligem Pfropfcopolymerisat (A)

5 (a1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in Beispiel 3 (Komponente A) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teil Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodecenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60°C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 410 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Q = 0,1).

- 31 -

15 (a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 20 Teilen Styrol und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pfropfmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 Teilen eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 75:25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats wurde zu 35% ermittelt, die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 490 nm.

25

Beispiel 5

Herstellung von großteiligem Pfropfcopolymerisat (A)

30 (a1) 98 Teile Acrylsäurebutylester und 2 Teile Tricyclodecenylacrylat wurden in 154 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen Dioctylsulfosuccinatnatrium (70%ig) als Emulgator und 0,5 Teilen Kaliumpersulfat unter Rühren 3 Stunden bei 65°C polymerisiert. Man erhielt eine etwa 40%ige Dispersion. Die mittlere Teilchengröße des Latex war etwa 100 nm.

5

10

15

20

Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen dieses Latex, 400 Teilen Wasser sowie 0,5 Teilen Kaliumpersulfat wurde bei 65°C eine Mischung von 49 Teilen Acrylsäurebutylester, 1 Teil Tricyclodecenylacrylat und 0,38 Teilen des Emulgators innerhalb von 1 Stunde zugegeben. Im Verlauf einer weiteren Stunde fügte man eine Mischung von 49 Teilen Acrylsäurebutylester, 1 Teil Tricyclodecenylacrylat und 0,76 Teilen Emulgator zu. Nach Zugabe von 1 Teil Kaliumpersulfat in 40 Teilen Wasser wurde schließlich innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 196 Teilen Acrylsäurebutylester, 4 Teilen Tricyclodecenylacrylat sowie 1,52 Teilen des Emulgators zugetropft. Die Polymerisatmischung wurde anschließend noch 2 Stunden bei 65°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine etwa 40%ige Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 500 nm.

Gab man statt insgesamt 300 Teilen an Monomeren nur 100 Teile zu, so erhielt man einen Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 300 nm.

(a2) 465 Teile Styrol und 200 Teile Acrylnitril wurden in Gegenwart von 2500 Teilen des Polymerisatlatex nach (a1) mit der mittleren Teilchengröße 0,1 beziehungsweise 0,3 beziehungsweise 0,5 μm, 2 Teilen Kaliumsulfat, 1,33 Teilen Laurylperoxid und 1005 Teilen Wasser unter Rühren bei 60°C polymerisiert. Man erhielt eine 40%ige Dispersion, aus der das Festprodukt durch Zusatz einer 0,5%igen Calciumchloridlösung ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

25



Beispiel 6

Herstellung von Copolymerisat (B)

5

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

10

Beispiel 7

Herstellung von Copolymerisat (B)

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 18 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 70 ml/g.

20 Beispiel 8

Herstellung von Copolymerisat (B)

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 27 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.



Vergleichsbeispiel 1

ABS-Polymerisat

5

Als Vergleichspolymerisat wurde ein Polybutadien-Kautschuk verwendet, der gepfropft war mit einem Styrol-Acrylnitril-Copolymer als Komponente (A), die in einer Styrol-Acrylnitril-Copolymer-Matrix als Komponente (B) vorlag. Der Gehalt an Pfropfkautschuk betrug 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Polymerisats.

10

Beispiel 9

Komponente C

Als Komponente C wurde ein übliches Polycarbonat (PC) verwendet, das eine Viskositätszahl von 61,5 ml/g aufwies, bestimmt im Lösungsmittel Methylenchlorid. Entsprechend den Angaben in der nachstehenden Tabelle 1 werden die angegebenen Mengen der entsprechenden Polymerisate (A), (B) und (C) bzw. der Vergleichsmassen in einem Schneckenextruder bei einer Temperatur von 250°C bis 280°C gemischt. Aus den dadurch gebildeten Formmassen wurden Formkörper hergestellt.

Die Zusammensetzung der Formmassen ist in der nachstehenden Tabelle dargestellt:

25



Tabelle I

Porminasse	Komponente : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	Antell Gen. 76
1	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	5 5 30 60
11 · · ·	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	5 5 20 70
111	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	11 8 26 55
Vergl. I	ABS: Vergl. 1 C: 9	40 60
Vergl. II	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	10 10 45 35
Vergl. III	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	5 5 45 45
Vergl. IV	ABS: Vergl. 1	100
Vergl. V	A: 1 B: 6	30 70
Vergl. VI	A: 1 A: 2 B: 6	25 5 70
Vergl. VII	A: 1 A: 2 B: 6 C: 9	14 10 31 45

Untersuchungsergebnisse:

a: Kratzfestigkei

Die Kratzfestigkeit wird mit einem CSEM Automatic Scratch Tester-Modell AMI (Hersteller: Center Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A.) bestimmt. Der Scratchtester besitzt eine Diamantspitze mit 120° Spitzenwinkel und 0,2 mm Radius. Mit dieser Diamantspitze werden in spritzgegossene Probekörper aus dem zu prüfendem Material Kratzer von 5 mm Länge eingebracht. Die Andruckkraft des Diamanten beträgt, sofern nicht anders angegeben, 2,6 N. Nach einer Stunde Wartezeit werden die enstandenen Kratzer in Querrichtung abgetastet und als Höhen/Tiefen-Profil dargestellt. Daraus kann dann die Kratztiefe abgelesen werden.

b: Spannungsrißbeständigkeit

15

Die Spannungsrißbeständigkeit wird mit dem Biegestreifenverfahren gemäß ISO 4599 bestimmt. Die verwendeten Probekörper werden dabei spritzgegossen. Sie haben die Maße 80 x 15 x 2 mm. Falls nicht anders angegeben, wurde mit einem Biegeradius der Probekörper von 50 mm gearbeitet. Dazu wurden die Probekörper in eine Schablone eingespannt, gebogen und während 24 h mit dem Prüfmedium benetzt. Danach wird mit einem Schlagpendel die Schlagarbeit bei Bruch bestimmt. Als Prüfmedium wurde in b1 Isopropanol eingesetzt. In b2 wurde ein üblicher Haushaltsreiniger (Ajax Ultra Classic® der Colgate Palmolive Deutschland, ein tensidischer Haushaltsreiniger) verwendet.

25

30

20

c: Quellung

Zur Messung der Quellung werden spritzgegossene Schulterstäbe (Zugstäbe gemäß ISO 3167 mit einer Dicke von 4 mm) während 96 h im zu prüfendem Medium gelagert. Sodann werden sie oberflächlich abgetrocknet, und die Gewichtsveränderung sowie gegebenenfalls die Änderung des Zug-E-Moduls (bestimmt nach ISO 527) werden im



Vergleich zum Ausgangswert bestimmt. In Tabelle II, Spalte c1 ist die Gewichtsveränderung in Methanol, in C2 in Supberbenzin und in C3 die Veränderung des Zug-E-Moduls in Superbenzin dargestellt.

5 d: Permeabilität

Zur Prüfung der Permeabilität werden Folien aus dem zu prüfenden Material gepresst (Dicke etwa 120 bis 250 μm), deren Durchlässigkeit gegen die angegebenen Gase beziehungsweise Flüssigkeiten bei 23°C bestimmt wird. Dabei werden die Werte in (cm³ 100 μm)/(m² d bar) bei Gasen bzw. in (g 100 μm)/(m² d) bei Wasser angegeben. (Tabelle III)

Vorteilhaft einsetzbare Formmassen sollten die folgenden Bedingungen erfüllen: Kratztiefe von weniger als 6 µm, Veränderung der Schlagarbeit im Vergleich zum Ausgangswert von weniger als 10%, Quellung in Methanol von weniger als 1% bzw. Quellung und Änderung des E-Moduls in Superbenzin von weniger als 6%.

Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen II und III angegeben.

15

				_
-			 	_
$\overline{}$		_	 	
	•			

ය (ආ %)		4-			01-	. 8-	-28	•	-26	
c2 (in %)		0,4	5,1	•	9'0	0,5	6		4	10,2
c1 (in %)	8.0		96'0	٠	٠	2	9	7	•	1,2
b2 (m %)	•	8-	•	-34	98-	-55	-20		-10	-42
K I I K	8-	•	9	-55	89-	-35	-45	01-	•	ò
g (mim) 💲 🗀 (mig)	3,6	3,0	6,8	0'9	6,2	5,8	7,4	7,2	6,9	8,1
Formulase , he a (u	_	=	III	Vergl. I	Vergl. II	Vergl. III	Vergl. IV	Vergl. V	Vergl. VI	Vergi. VII

Tabelle III

Formmasse	Nidgolf : ,	Smerroll	Wasa
	220	870	24
Vergl. V	350	1200	45

^

CT/EP99/07491

Zudern wurden an der Formmasse III und der Vergleichsformmasse VII die Quellung bei unterschiedlicher Einwirkungszeit untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle IV angegeben:

5

Tabelle VI

Ouellung (Gewichtsveränderung) in Methanol und Superbenzin

Formmasse:	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage
Methanol:				
Vergl. VII	0,66%	0,90%	1,10%	1,20%
III	0,50%	0,71%	0,83%	0,96%
Superbenzin:				
Vergl. VII	4,70%	6,80%	8,40%	10.20%
III	2,30%	3,50%	4,10%	5,10%

- Weiterhin wurde für die Formmasse I, II und die Vergleichsmasse III das Fogging-Verhalten gemäß VW-PV 3015 Verfahren B (100°C, 16 h) untersucht. Für Formmasse I wurde wenig Fogging beobachtet, für Formmasse II kaum Fogging, für die Vergleichsformmasse III ein spürbares Fogging.
- 15 Als maximale Gebrauchstemperatur wurde für Formmasse I 110°C und für Formmasse II 115°C ermittelt.

Die Formmassen mit einem Anteil an Polycarbonat von mehr als 50 Gew.-% wiesen eine hervorragende Kombination von Eigenschaften auf. Dieses vorteilhafte Eigenschaftssprektum macht sie insbesondere für die Anwendung in Formkörpern für den Garten- und Tierhaltungsbereich geeignet.

20

Patentansprüche

- Verwendung einer von ABS verschiedenen thermoplastischen Formmasse, enthal tend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
- a: 1 bis 48 Gew.-% mindestens eines ein- oder mehrphasigen teilchenformigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C in mindestens einer Phase und einer mittleren
 Teilchengröße von 50 bis 1000 nm, als Komponente A,
 - b: 1 bis 48 Gew.-% mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,
 - c: 51 bis 98 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
 - d: 0 bis 47 Gew.-% übliche Additive und/oder faser- oder teilchenf\u00f6rmige F\u00fcllstoffe oder deren Gemische als Komponente D
 - zur Herstellung von Formkörpern und Halbzeugen für den Garten- und Tierhaltungsbereich.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der
 Komponente Aum ein mehrphasiges Polymerisat handelt aus
 - al: 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen ersten Phase A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
- 1 bis 99 Gew.-% einer zweiten Phase A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,



- a21: 40 bis 100 Gew.-% Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente A21 und
- 5 a22: 0 bis 60 Gew.-% Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomeren als Komponente A22,
- a3: 0 bis 50 Gew.-% einer dritten Phase mit einer Glasübergangstemperatur von mehr als 0°C als Komponente A3, wobei die Gesamtmenge der Komponenten A1, A2 und A3 100 Gew.-% ergibt.
 - 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse als teilchenförmige erste Phase A1 einen Acrylat-, EP-, EPDM- oder Siliconkautschuk enthält.
 - 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente Albesteht aus den Monomeren
- all: 80 bis 99,99 Gew.-% eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure als Komponente All,
 - a12: 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal ist, wobei 1 bis 99 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 200 nm und 1 bis 99 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 200 bis 1000 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper für den Gartenbereich Gartengebäude, Gartengeräte, Gartenmöbel oder Gartenausstattungsgegenstände sind.
- 5 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper für den Tierhaltungsbereich Weidezäune, Käfige oder Transportbehältnisse sind.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Formmassen zur Herstellung von Profilen, Platten, Rohren oder Folien für den Einsatz im Garten- und Tierhaltungsbereich eingesetzt werden.
- Formkörper für den Garten- und Tierhaltungsbereich oder Gehäuse davon aus einer thermoplastischen Formmasse, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert ist.
 - 10. Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Gartengebäude, Gartengeräte, Gartenaustattung, Gartenmöbel, Weidezäune, Kleintierkäfige oder Kleintiertransportbehälter handelt.

		1	P 99707491
A CLASSI IPC 7	C08L69/00 //(C08L69/00,51:00,10	1:00)	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	stion and IPC	
	8EARCHED		
IPC 7	commentation searched (classification system followed by classification COSL A01D A01G A47C E04H A01M		
	tion searched other than minimum documentation to the extent that a		
Beotronic d	ata base consulted during the International search (name of data ba	se and, where practical, search ten	ms used) -
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evert passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 592 953 A (BASF AG) 20 April 1994 (1994-04-20) page 3, line 4 page 5, line 43 - line 45		1-10
X	BLINNE G. AND KNOLL M.: "Die Zwo Generation" PLASTVERARBEITER, vol. 47, no. 3, 1996, pages 82-8: XP002126700 page 82, column 2 page 83, column 3		1-10
Α	DE 196 30 061 A (BASF AG) 29 January 1998 (1998-01-29) abstract	-/	1-10
X Furt	ther documents are fated in the continuation of box C.	Patent family members a	are listed in annex.
"A" docum "E" earlier filing. "L" docum which chald: "O" docum other "P" docum later!	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent retenting to an oral disclosure, use, exhibition or means nent published prior to the international filing date but then the priority date claimed	invention "X" document of particular relever carnot be considered novel of involve an inventive step with "Y" document of particular relever carnot be considered to invo- document is combined with o ments, such combination bet in the art. "&" document member of the sam	which with the application but ple or theory underlying the ple or theory underlying the ple or the cisimed invention or cannot be considered to an the document is taken alone most the cisimed invention live an inventive step when the one or more other such document of more other such document obvious to a person skilled see patent family
	e actual completion of the international search 9 February 2000	Date of mailing of the internal	zona search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rignells
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Dury, 0



PCT/EP 99/0/491

Category *	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
1	DE 196 30 062 A (BASF AG) 29 January 1998 (1998-01-29) abstract	1-10
	·	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. soul April 10 No PCT/EP 99/07/491

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0592953	A	20-04-1994	DE DE ES	4234296 A 59305049 D 2096831 T	14-04-1994 20-02-1997 16-03-1997
DE 19630061	A	29-01-1998	WO EP	9804622 A 0914373 A	05-02-1998 12-05-1999
DE 19630062	Α	29-01-1998	WO	9804629 A	05-02-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES AN IPK 7 COSL69/00	//(C08L69/00,51:00,101:00)
--	----------------------------

Nach der Internationalen Patentidassiffication (IPK) oder nach der nationalen Klassiffication und der IPK

B. RECHERCHERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L A01D A01G A47C E04H A01K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 592 953 A (BASF AG) 20. April 1994 (1994-04-20) Seite 3, Zeile 4 Seite 5, Zeile 43 - Zeile 45	1-10
X	BLINNE G. AND KNOLL M.: "Die Zweite Generation" PLASTVERARBEITER, Bd. 47, Nr. 3, 1996, Seiten 82-83, XP002126700 Seite 82, Spalte 2 Seite 83, Spalte 3	1-10
A	DE 196 30 061 A (BASF AG) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Zusammenfassung -/	1-10

Weitore Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entrehmen	X Siehe Anhang Patenttamille
Besondere Kategorien von engegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist. E" ähres Dokument, das jedoch erst ein oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwefelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung deigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnehmen bedieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationsen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdebum veröffentlich worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeidedatum oder dem Prioritätsdetum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidert, eondem nur zum Verständris des der Erändung zugrundellegenden Prinzipe oder der ihr zugrundellegenden Theode angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspauchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindedacher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspauchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung nieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tür einen Fachmann nehellegend ist
Deturn des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
9. Februar 2000	24/02/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europilisches Patentamt, P.B. 5818 Patentisan 2 NL – 2280 HV Filipselik	Bevolimächtigter Bediensteter
Tel. (451-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (431-70) 340-3016	Dury, O

1



			_		
ı	Inte.	olanc'	• 4	ichen	•
	PCT	/EP 9	970	7491	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr.				
		-		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichungen.

PCT/EP 99/0/491

Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
20-04-1994	DE 4234296 A DE 59305049 D ES 2096831 T	14-04-1994 20-02-1997 16-03-1997
29-01-1998	WO 9804622 A EP 0914373 A	05-02-1998 12-05-1999
29-01-1998	WO 9804629 A	05-02-1998
	20-04-1994 29-01-1998	Vertifientischung